(19)

**Europäisches Patentamt** 

**European Patent Office** 

Office européen des brevets



EP 0 839 884 A2 (11)

(12)

# **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag: 06.05.1998 Patentblatt 1998/19

(51) Int. Cl.6: C09D 167/00

(21) Anmeldenummer: 97115868.8

(22) Anmeldetag: 12.09.1997

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC **NL PT SE** Benannte Erstreckungsstaaten: AL LT LV RO SI

(30) Priorităt: 30.10.1996 DE 19643914

(71) Anmelder: EMS-INVENTA AG 8002 Zürich (CH)

(72) Erfinder:

Kaplan, Andreas, Dr.rer.nat. 7000 Chur (CH)

· Wenzier, Manfred, Dipl.Ing.Chem.HTL. 7013 Domat/EMS (CH)

(74) Vertreter: Pfenning, Meinig & Partner Mozartstrasse 17 80336 München (DE)

#### Wärmehärtbare Beschichtungsmassen (54)

Die Erfindung betrifft wärmehärtende Beschichtungsmassen, enthaltend einen carboxylfunktionellen Polyester, hergestellt durch eine Kondensationsreaktion aus aliphatischen und/oder cycloaliphatischen und/oder aromatischen Polycarbonsäuren und Anhydriden, einen β-Hydroxyalkylamid sowie spezielle Stabilisatoren.



## Beschreibung

5

10

20

30

35

45

50

55

Ŀ

Die vorliegende Erfindung betrifft wärmehärtbare Beschichtungsmassen, insbesondere Pulverlacke mit einem speziell ausgewählten Stabilisator.

Pulverlacke, die als Bindemittel carboxylfunktionelle Polyester und β-Hydroxyalkylamide enthalten, sind bereits seit längerem bekannt.

US 4'801'680 beschreibt Pulverlacke auf Basis von carboxylfunktionellen Polyestern und β-Hydroxyalkylamiden, wobei der Polyester einen Tg im Bereich von 30°C bis 85°C aufweist und das Äquivalentverhältnis von β-Hydroxyalkylamid-Äquivalenten zu Carbonsäure-Äquivalenten im Bereich von 0,6 bis 1,6:1 liegt.

Toxikologisch unbedenkliche Pulverlacke auf Basis von carboxylfunktionellen Polyestern und β-Hydroxylalkylamiden zeigen neben hervorragenden mechanischen Eigenschaften auch sehr gute Witterungsstabilität und sind daher für den Einsatz im Außenbereich geeignet.

Als Nachteil ist die im Vergleich zu Pulverlacken auf Basis carboxyffunktioneller Polyester und Trisglycidyl-Isocyanurat (TGIC) geringere Vergilbungsstabilität von Pulverlacken auf Basis von carboxyffunktionellen Polyestern und β-Hydroxylalkylamiden in direkt gas- und oder ölbeheizten Öfen anzusehen. Bei direkt gas- und/oder ölbeheizten Öfen sind die beschichteten Teile während des Härtungsvorgangs in direktem Kontakt mit den Verbrennungsgasen der gas- und/oder ölbeheizten Brenner. Dies führt bei Pulverlacken auf Basis von carboxyffunktionellen Polyestern und β-Hydroxyalkylamiden zu einer im Vergleich zu Pulverlacken auf Basis carboxyffunktioneller Polyester und Trisglycidyl-Isocyanurat (TGIC) stärkeren Vergilbung des gehärteten Pulverlackfilmes.

Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, diesen Nachteil der geringeren Stabilität von Pulverlacken auf Basis von carboxylfunktionellen Polyestern und β-Hydroxyalkylamiden in direkt gas- und/oder ölbeheizten Öfen zu beseitigen.

Diese Aufgabe wird durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruches 1 gelöst. Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen angegeben.

Überraschenderweise zeigt sich, daß durch den Zusatz von speziell ausgewählten Stabilisatoren der Nachteil der geringeren Vergilbungsstabilität von Pulverlacken auf Basis von carboxylfunktionellen Polyestern und β-Hydroxyalkylamiden in direkt gas- und/oder ölbeheizten Öfen beseitigt werden kann. Erfindungsgemäß werden dazu die Verbindungen der allgemeinen Formeln I-X eingesetzt. Die Beschichtungsmasse besteht demnach aus:

- (A) einem carboxylfunktionellem Polyester, hergestellt durch eine Kondensationsreaktion aus aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Polyolen mit aliphatischen und/oder cycloaliphatischen und/oder aromatischen Polycarbonsäuren und Anhydriden, wobei der Polyester einen Tg im Bereich von 30°C bis 80°C und eine Säurezahl von etwa 20 bis 100 (mg KOH/g) aufweist, und
- (B) einen  $\beta$ -Hydroxyalkylamid, wobei das Äquivalentverhältnis von  $\beta$ -Hydroxyalkylamid-Äquivalenten zu Carbonsäure-Äquivalenten im Bereich von 0,6 bis 1,6 : 1 liegt, und
- (C) mindestens einer Verbindung der Formel I-X oder deren Mischungen. Die Verbindungen der Formeln I-X sind nachfolgend wiedergegeben:
- Formel I+II

$$R_6$$
 $R_5$ 
 $R_7$ 
 $R_8$ 
 $R_8$ 

R<sub>1</sub>=OH,R<sub>2</sub>=OR<sub>7</sub>,R<sub>3</sub>,R<sub>4</sub>,R<sub>5</sub>,R<sub>6</sub>,R<sub>7</sub>=H oder C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl und/oder Halogenatom

R<sub>1</sub>=OH,R<sub>4</sub>=OR<sub>7</sub>,R<sub>2</sub>,R<sub>3</sub>,R<sub>5</sub>,R<sub>6</sub>,R<sub>7</sub>=H oder C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl und/oder Halogenatom II:

## Formel III-VI

5 ر

10

15

20

35

40

45

R4

 $R_1 = OH, R_2 = OR_9, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9 = H \ oder \ C_1 - C_{10} - Alkyl \ und/oder \ Halogenatom$ 25 III:

 $R_1 = OH, R_4 = OR_9, R_2, R_3, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9 = H \ oder \ C_1 - C_{10} - Alkyl \ und/oder \ Halogenatom$ IV:

 $R_1$ =OH,  $R_8$ =OR<sub>9</sub>,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_9$ =H oder  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl und/oder Halogenatom V: VI:

 $R_2 = OH, R_6 = OR_9, R_2, R_3, R_4, R_5, R_7, R_8, R_9 = H \ oder \ C_1 - C_{10} - Alkyl \ und/oder \ Halogenatorn$ 

Formel VII - IX

Ro  $R_4$  $R_5$ 

 $R_1 = OH, R_4 = OR_{11}, R_2, R_3, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11} = H \ oder \ C_1 - C_{10} - Alkyl \ und/oder \ Halogenator \ C_{10} - C_{10} - Alkyl \ und/oder \ Halogenator \ C_{10} - C_{10} - Alkyl \ und/oder \ Halogenator \ C_{10} - C_{10} - Alkyl \ und/oder \ Halogenator \ C_{10} - C_{10} - Alkyl \ und/oder \ Halogenator \ C_{10} - C_{10} - Alkyl \ und/oder \ Halogenator \ C_{10} - C_{10} - Alkyl \ und/oder \ Halogenator \ C_{10} - C_{10} - Alkyl \ und/oder \ Halogenator \ C_{10} - C_{10} - Alkyl \ und/oder \ Halogenator \ C_{10} - C_{10} - Alkyl \ und/oder \ Halogenator \ C_{10} - C_{10} - Alkyl \ und/oder \ Halogenator \ C_{10} - C_{10} - Alkyl \ und/oder \ Halogenator \ C_{10} - C_{10} - Alkyl \ und/oder \ Halogenator \ C_{10} - C_{10} - Alkyl \ und/oder \ Halogenator \ C_{10} - C_{10} - Alkyl \ und/oder \ Halogenator \ C_{10} - C_{10}$ VII: R<sub>2</sub>=OH,R<sub>6</sub>=OR<sub>11</sub>,R<sub>1</sub>,R<sub>3</sub>,R<sub>4</sub>,R<sub>5</sub>,R<sub>7</sub>,R<sub>8</sub>,R<sub>9</sub>,R<sub>10</sub>,R<sub>11</sub>=H oder C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl und/oder Halogenatom VIII: R<sub>9</sub>=OH, R<sub>10</sub>=OR<sub>11</sub>, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>11</sub>=H oder C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl und/oder Halogenatom IX:

Formel X

5 . -10

20

25

30

## X: R<sub>9</sub>=OH,R<sub>10</sub>=OR<sub>11</sub>,R<sub>1</sub>,R<sub>2</sub>,R<sub>3</sub>,R<sub>4</sub>,R<sub>5</sub>,R<sub>6</sub>,R<sub>7</sub>,R<sub>8</sub>,R<sub>11</sub>=H oder C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl und/oder Halogenatom

und gegebenfalls Pigmente und/oder Füllstoffe und/oder Hitzestabilisatoren, bevorzugt Phosphate und/oder Triboadditive und/oder weitere Additive wie z.B. Verlauf- und Entgasungsmittel. Bei dem Rest R<sub>1</sub> können verzweigte und/oder geradkettige C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyle verwendet werden.

Bei den Verbindungen I-X sind Hydrochinon, Toluolhydrochinon und Trimethylhydrochinon besonders bevorzugt. Es ist dabei von Vorteil, wenn der Anteil der Verbindung I-X auf der Gesamtmasse zwischen 0,001 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,01, und 5 Gew.-% liegt.

Geeignete carboxylfunktionelle Polyester können nach den für Polyestern bekannten Kondensationsverfahren (Veresterung und/oder Umesterung) nach dem Stand der Technik hergestellt werden. Auch geeignete Katalysatoren, wie z.B. Dibutylzinnoxid oder Titantetrabutylat, können gegebenenfalls verwendet werden.

Carboxylfunktionelle Copolyester enthalten als Säurekomponenten hauptsächlich aromatische mehrbasische Carbonsäuren, wie z.B. Terephthalsäure, Isophthalsäure, Phthalsäure, Pyromellithsäure, Trimellithsäure, 3,6-Dichlorphthalsäure, Tetrachlorphthalsäure, und, soweit verfügbar, deren Anhydrid, Chlorid oder Ester. Meistens enthalten sie mindestens 50 Mol-% Terephthalsäure und/oder Isophthalsäure, bevorzugt 80 Mol-%. Der Rest der Säuren (Differenz zu 100 Mol-%) besteht aus aliphatischen und/oder cycloaliphatischen mehrbasischen Säuren, wie z.B. 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, Tetrahydrophthalsäure, Hexachlorophthalsäure, Azelainsäure, Sebazinsäure, Decandicarbonsäure, Adipinsäure, Dodecandicarbonsäure, Bernsteinsäure, Maleinsäure oder dimere Fettsäuren, Hydroxycarbonsäuren und/oder Lactone, wie z.B. 12-Hydroxystearinsäure, Epsilon-Caprolacton oder Hydroxypivalinsäureester des Neopentylglykols, können ebenfalls verwendet werden.

In geringen Mengen kommen auch Monocarbonsäuren, wie z.B. Benzoesäure, Tertiärbutylbenzoesäure, Hexahydrobenzoesäure und gesättigte aliphatische Monocarbonsäuren zum Einsatz.

Als geeignete Alkoholkomponenten seien aliphatische Diole genannt, wie z.B. Ethylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,2-Butandiol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, 2,2-Dimethylpropandiol-1,3 (Neopentylglykol), 2,5-Hexandiol, 1,6-Hexandiol, 2,2-[Bis-(4-hydroxycyclohexal)]propan, 14-Dimethylolcyclohexan, Diethylenglykol, Dipropylenglykol und 2,2-Bis-[4-(2-hydroxy)]phenylpropan. In geringeren Mengen kommen auch Polyole zum Einsatz, wie z.B. Glycerol, Hexantriol, Pentaeryltritol, Sorbitol, Trimethylolethan, Trimethylolpropan und Tris(2-hydroxy)isocyanurat.

Auch Epoxidverbindungen können anstelle von Diolen oder Polyolen verwendet werden. Bevorzugt beträgt der Anteil an Neopentylglykol und/oder Propylenglykol in der Alkoholkomponente mindestens 50 Mol-%, bezogen auf Gesamtsäuren.

Die verwendeten β-Hydroxyalkylamide der erfindungsgemäßen Beschichtungsmasse müssen mindestens zwei β-Hydroxyalkylamidgruppen pro Molekül enthalten und sind im wesentlichen durch folgende Formel (XI) charakterisiert:

Formel XI:

. 5

10

15

20

25

30

35

in der R<sub>1</sub> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyl ist, R<sub>2</sub> ist Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyl oder

in der R<sub>1</sub> die zuvor angegebene Bedeutung hat und A eine chemische Bindung ist oder eine einwertige oder mehrwertige organische Gruppe, abgeleitet aus gesättigten, ungesättigten oder aromatischen Kohlenwasserstoffgruppen, einschließlich substituierter Kohlenwasserstoffgruppen mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, m ist 1 bis 2, n ist 0 bis 2 und m+n ist mindestens 2.

Für die erfindungsgemäße Beschichtungsmasse sind besonders bevorzugte β-Hydroxylalkylamide

- Bis[N,N'-di(β-hydroxyethyl]-adipamid
- Bis[N,N'-di(β-hydroxypropyl)]-adipamid.

Die Herstellung der β-Hydroxylalkylamide erfolgt in bekannter Weise durch Umsatz der Ester der entsprechenden Dicarbonsäure mit Alkanolaminen in der Wärme.

Das Äquivalentverhältnis von  $\beta$ -Hydroxyalkylamid-Äquivalenten zu Carbonsäure-Äquivalenten liegt im Bereich von 0,6 bis 1,6 : 1.

Für die Herstellung von Pulverlacken können die üblichen Pigmente und/oder Füllstoffe und/oder Additive verwendet werden. Dabei handelt es sich um Additive aus der Gruppe Beschleuniger, Verlauf- und Entgasungsmittel, Hitze-, UV- und/oder HALS-Stabilisatoren und/oder Triboadditive sowie erforderlicherweise um Mattierungsmittel, wie z.B. Wachse. Die Herstellung von Pulverlacken erfolgt vorzugsweise in der Schmelze durch gemeinsame Extrusion sämtlicher Formulierungsbestandteile bei Temperaturen zwischen 60 bis 140°C. Das Extrudat wird anschließend abgekühlt, gemahlen und auf eine Korngröße < 90 μm abgesiebt. Grundsätzlich sind auch andere Verfahren zur Herstellung der Pulverlacke geeignet, wie z.B. Vermischen der Formulierungsbestandteile in Lösung und anschließende Ausfällung oder destillative Entfernung der Lösemittel. Die Applikation der erfindungsgemäßen Pulverlacke erfolgt nach den für Pulverlacke üblichen Verfahren, z.B. mittels elektrostatischer Sprühvorrichtungen (Corona oder Tribo) oder nach dem Wirbelbettverfahren.

Die Vergilbungsbeständigkeitsprüfung im Labor erfolgt derart, daß in einem Elektroofen die mit Pulverlack beschichteten Bleche gehärtet werden, wobei eine Mischung, bestehend aus Natriumnitrit und 30%-iger Essigsäure, als Lieferant für nitrose Gase dient. Anschließend werden die Farbänderungen des Pulverlackfilms gegenüber einem Pulverlackfilm, der nur im Elektroofen ohne nitrose Gase gehärtet wurde, mit einem LAB-System bestimmt.

## Vergleichsbeispiel

553,85 g Grilesta V76-42 (carboxylfunktioneller Copolyester der Firma UCB (B) mit einer Säurezahl von 33 [mgKOH/g] und einem Tg von ca. 60°C), 29,15 g Primid XL 552 (Bis[N,N'-di(β-hydroxylethyl)]-adipamid der Firma EMS-Chemie AG (CH), 400 g Kronos C1 2160 (TiO2 der Firma Kronos (D), 8 g Resiflow PV 88 (Verlaufmittel auf Polyacrylat-

Basis, Handelsprodukt der Firma Worleé-Chemie GmbH), 7,0 g Irgafos PEPQ (phosphithaltiger Hitzestabilisator der Firma Ciba (CH), und 2 g Benzoin werden in einem Henschelmischer bei 700 Upm während 30 sec trocken gemischt und anschließend auf einem Buss-Co-Kneter (PLK 46) bei einer Manteltemperatur von 100°C gekühlter Schnecke und einer Schneckenumdrehung von 150 Upm extrudiert. Das Extrudat wird gekühlt, gemahlen und auf < 90 µm abgesiebt.

Die Pulverlacke werden elektrostatisch (Corona oder Tribo) auf Aluminiumbleche (Q-panel AL-36 5005 H 14/08 (0,8 mm) appliziert und bei einer Einbrenntemperatur von 180°C und einer Einbrennzeit von 30 min im Elektroofen UT6060 der Firma Heraeus (D), der, kurz bevor die beschichteten Aluminiumbleche hineingebracht werden, mit einem Gemisch von 0,5 g Natriumnitrit und 1,25 g einer 30%-igen Essigsäure bestückt wurde, ausgehärtet. Als Referenz wird im Elektroofen bei denselben Einbrennbedingungen ohne nitrose Gase gehärtet und die Farbänderung mit dem Farbmessgerät Glorpen der Firma Dr. Lange (D) bestimmt. Die Schichtdicke beträgt ca. 60 μm.

Tabelle 1 zeigt die Vergilbungseigenschaften.

## Belspiei 1

552,9 g Grilesta V 76-42 (carboxylfunktioneller Copolyester der Firma UCB (B) mit einer Säurezahl von 33 [mgKOH/g] und einem Tg von ca. 60°C), 29,1 g Primid XL 552 (Bis[N,N'-di(β-hydroxyethyl)]-adipamid der Firma EMS-Chemie AG (CH), 1,0 g Hydrochinon, 400 g Kronos C1 2160 (TiO2 der Fa. Kronos (D), 8 g Resiflow PV 88 (Verlaufmittel auf Polyacrylat-Basis, Handelsprodukt der Firma Worleé-Chemie GmbH), 7,0 g Orgafos PEPQ (phosphithaltiger Hitzestabilisator) der Firma Ciba (CH) und 2 g Benzoin werden analog dem Vergleichsbeispiel zu Pulverlack verarbeitet und geprüft.

Tabelle 1 zeigt die Vergilbungseigenschaften.

## Beispiel 2

552,9 g Grilesta V 76-42 (carboxylfunktioneller Copolyester der Firma UCB (B) mit einer Säurezahl von 33 mgKOH/g] und einem Tg von ca. 60°C), 29,1 g Primid XL 552 (Bis[N,N'-di(β-hydroxyethyl)]-adipamid der Firma EMS-Chemie AG (CH), 1,0 g Toluhydrochinon, 400 g Kronos C1 2160 (TiO2 der Firma Kronos (D), 8 g Resiflow PV 88 (Verlaufmittel auf Polyacrylat-Basis, Handelsprodukt der Firma Worleé-Chemie GmbH), 7,0 g Irgafos PEPQ (phosphithaltiger Hitzestabilisator) der Firma Ciba (CH) und 2 g Benzoin werden analog dem Vergleichsbeispiel zu Pulverlack verarbeitet und geprüft.

Tabelle 1 zeigt die Vergilbungseigenschaften.

## Beispiel 3

35

45

50

55

552,9 g Grilesta V 76-42 (carboxylfunktioneller Copolyester der Firma UCB (B) mit einer Säurezahl von 33 [mgKOH/g] und einem Tg von ca. 60°C), 29,1 g Primid XL 552 (Bis[N,N'-di(β-hydroxyethyl)]-adipamid der Firma EMS-Chemie AG (CH), 1,0 g Trimethylhydrochinon, 400 g Kronos C1 2160 (TiO2 der Firma Kronos (D), 8 g Resiflow PV 88 (Verlaufmittel auf Polyacrylat-Basis, Handelsprodukt der Firma Worleé-Chemie GmbH), 7,0 g Irgafos PEPQ (phosphit-haltiger Hitzestabilisator) der Firma Ciba (CH) und 2 g Benzoin werden analog dem Vergleichsbeispiel zu Pulverlack verarbeitet und geprüft.

Tabelle 1 zeigt die Vergilbungseigenschaften.

Tabelle 1

	Weißgrad n. Ber- ger/Elektroofen	Weißgrad n. Ber- ger/Elektroofen und nitrose Gase	Farbdifferenz delta E Elektroofen und nitrose Gase / Elektroofen
Vergleichsbeispiel	86	82	4,5
Beispiel 1	86	82	1,3
Beispiel 2	86	82	1,2
Beispiel 3	86	82	1,4

## Patentansprüche

1. Wärmehärtende Beschichtungsmassen, enthaltend

- (A) einen carboxylfunktionellen Polyester, hergestellt durch eine Kondensationsreaktion aus aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Polyolen mit aliphatischen und/oder cycloaliphatischen und/oder aromatischen Polycarbonsäuren und Anhydriden, wobei der Polyester einen Tg im Bereich von 30° C bis 80° C und eine Säurezahl von etwa 20 bis 100 (mg KOH/g) aufweist, und
- (B) einen  $\beta$ -Hydroxyalkylamid, wobei das Equivalentverhältnis von  $\beta$ -Hydroxyalkylamidequivalenten zu Carbonsäureequivalenten im Bereich von 0,6 bis 1,6:1 liegt, und
- (C) mindestens eine Verbindung der nachfolgenden allgemeinen Formeln (I)-(X) oder deren Mischungen, mit folgendem Aufbau

## Formel I+II

15

. 5

10

Re Ra

25

30

20

I: mit  $R_1=OH,R_2=OR_7,R_3,R_4,R_5,R_6,R_7=H$  oder  $C_1-C_{10}$ -Alkyl und/oder Halogenatom II: mit  $R_1=OH,R_4=OR_7,R_2,R_3,R_5,R_6,R_7=H$  oder  $C_1-C_{10}$ -Alkyl und/oder Halogenatom

### Formel III-VI

35

40

R<sub>7</sub> R<sub>8</sub> R<sub>1</sub> R<sub>2</sub> R<sub>2</sub> R<sub>3</sub> R<sub>4</sub>

50

45

 $\begin{array}{ll} \text{III: mit} & R_1 = \text{OH}, R_2 = \text{OR}_9, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9 = \text{H} \ \text{oder} \ C_1 - C_{10} - \text{Alkyl} \ \text{und/oder} \ \text{Halogenatom} \\ \text{IV: mit} & R_1 = \text{OH}, R_4 = \text{OR}_9, R_2, R_3, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9 = \text{H} \ \text{oder} \ C_1 - C_{10} - \text{Alkyl} \ \text{und/oder} \ \text{Halogenatom} \\ \text{V: mit} & R_1 = \text{OH}, R_8 = \text{OR}_9, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_9 = \text{H} \ \text{oder} \ C_1 - C_{10} - \text{Alkyl} \ \text{und/oder} \ \text{Halogenatom} \\ \text{VI: mit} & R_2 = \text{OH}, R_6 = \text{OR}_9, R_2, R_3, R_4, R_5, R_7, R_8, R_9 = \text{H} \ \text{oder} \ C_1 - C_{10} - \text{Alkyl} \ \text{und/oder} \ \text{Halogenatom} \\ \text{Halogenatom} & R_2 = \text{OH}, R_6 = \text{OR}_9, R_2, R_3, R_4, R_5, R_7, R_8, R_9 = \text{H} \ \text{oder} \ C_1 - C_{10} - \text{Alkyl} \ \text{und/oder} \ \text{Halogenatom} \\ \text{Halogenatom} & R_2 = \text{OH}, R_6 = \text{OR}_9, R_2, R_3, R_4, R_5, R_7, R_8, R_9 = \text{H} \ \text{oder} \ C_1 - C_{10} - \text{Alkyl} \ \text{und/oder} \ \text{Halogenatom} \\ \text{Halogenatom} & R_2 = \text{OH}, R_6 = \text{OR}_9, R_2, R_3, R_4, R_5, R_7, R_8, R_9 = \text{H} \ \text{oder} \ C_1 - C_{10} - \text{Alkyl} \ \text{und/oder} \ \text{Halogenatom} \\ \text{Halogenatom} & R_2 = \text{OH}, R_6 = \text{OR}_9, R_2, R_3, R_4, R_5, R_7, R_8, R_9 = \text{H} \ \text{oder} \ C_1 - C_{10} - \text{Alkyl} \ \text{und/oder} \ \text{Halogenatom} \\ \text{Halogenatom} & R_1 = \text{OH}, R_2 = \text{OH}, R_3 = \text{OH}, R_3$ 

55

Formel VII-IX

VII: mit

VIII:mit

IX: mit

5

10

15

20

 $R_1 = OH, R_4 = OR_{11}, R_2, R_3, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11} = H \ oder \ C_1 - C_{10} - Alkyl \ und/oder \ Halogenatom \ R_2 = OH, R_6 = OR_{11}, R_1, R_3, R_4, R_5, R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11} = H \ oder \ C_1 - C_{10} - Alkyl \ und/oder \ Halogenatom \ R_9 = OH, R_{10} = OR_{11}, R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_{11} = H \ oder \ C_1 - C_{10} - Alkyl \ und/oder \ Halogenatom \ R_9 = OH, R_{10} = OR_{11}, R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_{11} = H \ oder \ C_1 - C_{10} - Alkyl \ und/oder \ Halogenatom \ R_9 = OH, R_{10} = OR_{11}, R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_{11} = H \ oder \ C_1 - C_{10} - Alkyl \ und/oder \ Halogenatom \ R_9 = OH, R_{10} = OR_{11}, R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_{11} = H \ oder \ C_1 - C_{10} - Alkyl \ und/oder \ Halogenatom \ R_9 = OH, R_{10} = OR_{11}, R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_{11} = H \ oder \ C_1 - C_{10} - Alkyl \ und/oder \ Halogenatom \ R_9 = OH, R_{10} = OR_{11}, R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_{11} = H \ oder \ C_1 - C_{10} - Alkyl \ und/oder \ Halogenatom \ R_9 = OH, R_{10} = OR_{11}, R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_{11} = H \ oder \ C_1 - C_{10} - Alkyl \ und/oder \ Halogenatom \ R_9 = OH, R_{10} = OH, R_{1$ 

## Formel X

*25 30* 

35

40

45

55

R<sub>9</sub>
R<sub>9</sub>
R<sub>7</sub>
R<sub>8</sub>
R<sub>7</sub>
R<sub>8</sub>

X: mit R<sub>9</sub>=OH,R<sub>10</sub>=OR<sub>11</sub>,R<sub>1</sub>,R<sub>2</sub>,R<sub>3</sub>,R<sub>4</sub>,R<sub>5</sub>,R<sub>6</sub>,R<sub>7</sub>,R<sub>8</sub>,R<sub>11</sub>=H oder C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl und/oder Halogenatom,

und gegebenfalls Pigmente und/oder Füllstoffe und/oder Hitzestabilisatoren, bevorzugt Phosphate und/oder Triboadditive und/oder weitere Additive wie z.B. Verlauf- und Entgasungsmittel.

- Wärmehärtbare Beschichtungsmassen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Verbindungen (I) bis (X), bezogen auf die Gesamtmasse zwischen 0,001 Gew.-% und 10 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,01 und 5 Gew.-% beträgt.
  - Wärmehärtbare Beschichtungsmassen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß von den Verbindungen (I) bis (X) Hydrochinon, Toluhydrochinon und Trimethylhydrochinon bevorzugt sind.
  - 4. Wärmehärtbare Beschichtungsmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 3,

dadurch gekennzeichnet, das daß  $\beta$ -Hydroxyalkylamid die Formel aufweist Formel XI

in der R<sub>1</sub> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyl ist, R<sub>2</sub> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyl oder

ist, in der R<sub>1</sub> die zuvor angegebene Bedeutung hat und A eine chemische Bindung ist oder eine einwertige oder mehrwertige organische Gruppe, abgeleitet aus gesättigten, ungesättigten oder aromatischen Kohlenwasserstoffgruppen, einschließlich substituierter Kohlenwasserstoffgruppen mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, m 1 bis 2 ist, n 0 bis 2 ist und m+n mindestens 2 ist.

- Wärmehärtbare Beschichtungsmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die bevorzugten β-Hydroxyalkylamide
  - Bis[N,N'-di(β-hydroxyethyl]-adipamid
  - Bis[N,N'-di(β-hydroxypropyl)]-adipamid
- 35 sind.
  - 6. Verfahren zur Herstellung von Pulverlacken, dadurch gekennzeichnet, daß man in der Schmelze durch gemeinsame Extrusion sämtlicher Formulierungsbestandteile der Beschichtungsmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 5 sowie zusätzlich übliche Pigmente und/oder Füllstoffe und/oder Additive bei Temperaturen zwischen 60 und 140°C ein Extrudat herstellt, dieses anschließend abkühlt, mahlt und auf eine Korngröße von < 90 μm absiebt.</p>
  - 7. Verwendung der Beschichtungsmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 6 als Schutzschichten.

45

40

. 5

10

15

20

25

30

50



Eur päisches Patentamt

**European Patent Office** 

Office eur péen des brevets



EP 0 839 884 A3 (11)

(12)

# **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(88) Veröffentlichungstag A3: 01.07.1998 Patentblatt 1998/27 (51) Int. Cl.6: C09D 167/00

(43) Veröffentlichungstag A2: 06.05.1998 Patentblatt 1998/19

(21) Anmeldenummer: 97115868.8

(22) Anmeldetag: 12.09.1997

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC **NL PT SE** Benannte Erstreckungsstaaten:

**AL LT LV RO SI** 

(30) Priorität: 30.10.1996 DE 19643914

(71) Anmelder: EMS-INVENTA AG 8002 Zürich (CH)

(72) Erfinder:

Kaplan, Andreas, Dr.rer.nat. 7000 Chur (CH)

· Wenzler, Manfred, Dipl.ing.Chem.HTL. 7013 Domat/EMS (CH)

(74) Vertreter: Pfenning, Meinig & Partner Mozartstrasse 17 80336 München (DE)

#### (54)Wärmehärtbare Beschichtungsmassen

(57)Erfindung betrifft wärmehärtende Beschichtungsmassen, enthaltend einen carboxylfunktionellen Polyester, hergestellt durch eine Kondensationsreaktion aliphatischen aus und/oder cycloaliphatischen und/oder aromatischen Polycarbonsäuren und Anhydriden, einen β-Hydroxyalkylamid sowie spezielle Stabilisatoren.



# **EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT**

Nummer der Anmeldung EP 97 11 5868

Kategorie	EINSCHLÄGIGE DO Kennzeichnung des Dokuments	mit Annaha, soweit erfordedich	Betrifft	KLASSIFIKATION DER
	der maßgeblichen Te	ie	Anspruch	ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A	WO 94 03545 A (DSM N.V. * Seite 1, Zeile 1 - Se Ansprüche 1-12 *		1,4-7	C09D167/00
A	EP 0 649 890 A (EMS-INV + Seite 5, Zeile 55 - S	/ENTA AG) Seite 6, Zeile 19 *	1,4-7	
A	US 3 555 117 A (STAHLY * Ansprüche 1-8 *	ET AL.)	1-4	
				RECHERCHIERTE
				SACHGEBIETE (Int.CI.6)
		i		C09D C08K
Der vo	rliegende Recherchenbericht wurde für	alle Patentangnosche eretelle		
	Recherchenort	Abechlußdatum der Recherche	<u> </u>	Prüter
	DEN HAAG	11.Mai 1998	Deco	ocker, L
X : von t Y : von t ande	ATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENT besonderer Bedeutung allein betrachtet besonderer Bedeutung in Verbindung mit ein ren Veröffentlichung derselben Kategorie	E T : der Erfindung zug E : älteres Patentdok nach dem Anmeld er D : in der Anmeldung L : aus anderen Grün	runde liegende T ument, das jedoc edatum veröffen angeführtes Doi den angeführtes	heorien oder Grundsätze ch erst am oder tlicht worden ist kument Dokument
A : techi	ren Veröffentlichung derselben Kategorie nologischer Hintergrund tschriftliche Offenbarung cheniteratur	L : aus anderen Grün	den angeführtes	Dokument